

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/082965 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/08**,
18/62, C09D 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050385

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2005 (26.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004009282.6 26. Februar 2004 (26.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstr. 1,
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LETTMANN, Bern-
hard** [DE/DE]; Heineweg 2, 48317 Drensteinfurt (DE).
NIENHAUS, Egbert [DE/DE]; Geiststr. 16, 59387 As-
cheberg (DE).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratin-
gen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MULTICOMPONENT SYSTEMS, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENSYSTEME, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to multicomponent systems which comprise or contain at least the following components: (I) at least one W/O dispersion that contains, dissolved and/or dispersed in at least one organic solvent, water and at least one water-soluble and/or water-dispersible, oligomer and/or polymer binder (A) having at least two isocyanate-reactive functional groups; (II) at least one water-free, liquid component that contains or consists of at least one polyisocyanate (B); and (III) water or at least one aqueous component that contains, dispersed and/or dissolved in water, at least one binder (A). The invention also relates to a method of producing said systems and to their use in the production of W/O dispersions that can be cured thermally or thermally and with actinic radiation, and to their use as coating substances, adhesives and sealants for producing coatings, adhesive layers or seals.

(57) Zusammenfassung: Mehrkomponentensysteme, die mindestens die folgenden Komponenten enthalten oder hieraus bestehen: (I) mindestens eine Wasser-in-Öl-Dispersion, die Wasser und mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert enthält; (II) mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und (III) Wasser oder mindestens eine wässrige Komponente, die mindestens ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Wasser-in-Öl-Dispersionen sowie deren Verwendung als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.

WO 2005/082965 A1

Mehrkomponentensysteme, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mehrkomponentensysteme. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponentensystemen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Mehrkomponentensysteme und der nach dem neuen Verfahren hergestellten Mehrkomponentensysteme für die Herstellung von thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.

Wässrige Mehrkomponentensysteme zur Herstellung thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Öl-in-Wasser-Dispersionen, die mindestens die folgenden Komponenten enthalten oder hieraus bestehen:

(I') mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserdispersierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert enthält;

(II) mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und

(III) Wasser oder mindestens eine wässrige Komponente, die mindestens ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält;

sind aus dem amerikanischen Patent US 5,466,754 A 1, der internationalen Patentanmeldung WO 97/14731 A 1, den deutschen Patentanmeldungen DE 44 21 823 A 1, DE 198 55 125 A 1, DE 198 55 167 A 1, DE 199 14 899 A 1 oder DE 199 04 317 A 1 oder dem europäischen Patent EP 1 056 786 B 1 bekannt.

Bekanntermaßen werden zur Herstellung der entsprechenden thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen mindestens eine Komponente (I'), mindestens eine Komponente (II) und mindestens

eine Komponente (III) miteinander vermischt. Üblicherweise werden dabei zuerst die wasserfreien, flüssigen Komponenten (I') und (II) miteinander vermischt, wonach die resultierende Mischung (I'/II) mit der wässrigen Komponente (III) vereinigt wird. Die resultierenden härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen werden insbesondere als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet.

Dabei ist aus den Vergleichsversuchen der internationalen Patentanmeldung WO 97/14731 A 1 noch ein Verfahren bekannt, bei dem man zunächst die mindestens ein Bindemittel (A) enthaltende Komponente (III) mit der wasserfreien Komponente (I') vermischt, sodass eine wässrig-organische Komponente (I'/III) resultiert, die aber auf Grund ihres hohen Wassergehalts keine Wasser-in-Öl-Dispersion ist. Die wässrig-organische Komponente (I'/III) wird anschließend mit der Komponente (II) vermischt. Die wässrig-organische Komponente (I'/III) und die Komponente (II) bilden somit ein Zweikomponentensystem. Die resultierenden wässrigen, thermisch härtbaren Mischungen liefern aber Klarlackierungen, die Trübungen, Grauschleier und einen schlechten Verlauf aufweisen (vgl. WO 97/14731 A 1, Seite 58, Tabelle 1).

Des Weiteren ist aus den Vergleichsversuchen »Comparative Examples 1 und 2«, Spalte 11, Zeile 62, bis Spalte 13, Zeile 21, der US 5,466,754 A 1 (mit direktem Verweis auf das amerikanische Patent US 5,075,370 A 1) ein Dreikomponentensystem bekannt, das eine wässrige Dispersion oder Lösung des Bindemittels (A) als Komponente (I'') - also eine Öl-in-Wasser-Dispersion - sowie die Komponenten (II) und (III) umfasst. Allerdings liefert dieses Dreikomponentensystem wässrige, thermisch härtbare Mischungen, die inhomogen und trübe sind und nach dem Rühren eine Phasentrennung erleiden oder die instabil sind und bereits nach 1 bis 2 Stunden Niederschläge bilden.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/38230 A 1 ist ein Dreikomponentensystem bekannt, das eine wässrig-organische Komponente (I'') mit einem Wassergehalt von 40 Gew.-% sowie die Komponenten (II) und (III) umfasst. Aufgrund ihres hohen Wassergehalts ist die wässrig-organische Komponente (I'') keine Wasser-in-Öl-Dispersion (I). Zur Herstellung thermisch härtbarer Öl-in-Wasser-Dispersionen wird die Komponente (I'') mit der Komponente (II) vermischt, sodass erst in dieser Verfahrensstufe eine Wasser-in-Öl-Dispersion resultiert. Die Wasser-in-Öl-Dispersion wird mit Wasser weiter verdünnt, sodass eine Öl-in-Wasser-Dispersion resultiert. Nach den Angaben der internationalen Patentanmeldung ist diese stabil, hat

eine vergleichsweise lange Verarbeitungszeit und weist einen vergleichsweise niedrigen Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) auf. Sie soll Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen, von hoher Klarheit und hohem Glanz, die nur wenige oder keine Mikrobläschen aufweisen, liefern.

5

Bei der Herstellung der bekannten wässrigen, thermisch härtbaren Mischungen aus den bekannten Mehrkomponentensystemen müssen bei dem Vermischen der Komponenten (I') bis (III) und dem Homogenisieren der resultierenden Mischungen vergleichsweise hohe Scherkräfte eingesetzt werden, sodass die Verfahren nur mit Hilfe von Mischaggregaten wie Rührer oder Dissolver durchgeführt werden können. Für die Reparaturlackierung, insbesondere die Autoreparaturlackierung, müssen aber auch vergleichsweise geringe Mengen an thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen aus Mehrkomponentensystemen per Hand hergestellt werden können. Dies ist aber bei den bekannten Mehrkomponentensystemen nicht oder nicht in dem notwendigen Maße möglich.

10

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Mehrkomponentensysteme bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich einfach herstellen lassen und die es gestatten, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Öl-in-Wasser-Dispersionen aus mehreren Komponenten durch Vermischen per Hand problemlos und sehr gut reproduzierbar herzustellen.

20

25

Die resultierenden thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen sollen stabil sein, eine praxisgerechte Verarbeitungszeit oder Topfzeit von mehreren Stunden aufweisen und sich vor allem hervorragend als Beschichtungsstoffe, insbesondere Klarlacke, Klebstoffe und Dichtungsmassen einsetzen lassen.

30

Die Beschichtungsstoffe, insbesondere die Klarlacke, sollen Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen, von hohem Glanz, hoher Klarheit, hoher Transparenz, sehr gutem Verlauf und völliger oder weitgehender Freiheit von Oberflächenstörungen liefern.

35

Die Klebstoffe sollen Klebschichten liefern, die Substrate auch unter schwierigen und/oder rasch zwischen Extremen wechselnden klimatischen Bedingungen auf Dauer miteinander verbinden.

Die Dichtungsmassen sollen Dichtungen liefern, die auch unter schwierigen und/oder rasch zwischen Extremen wechselnden Bedingungen und bei höheren Drücken in der Lage sind, auch gegenüber aggressiven Chemikalien auf Dauer abzudichten.

5

Demgemäß wurden die neuen Mehrkomponentensysteme gefunden, die mindestens die folgenden Komponenten enthalten oder hieraus bestehen:

10 (I) mindestens eine Wasser-in-Öl-Dispersion, die Wasser und mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert enthält;

15 (II) mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und

(III) Wasser oder mindestens eine wässrige Komponente, die mindestens ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält.

20

Im Folgenden werden die neuen Mehrkomponentensysteme als »erfindungsgemäße Mehrkomponentensysteme« bezeichnet.

25 Außerdem wurde ein neues Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme aus Mehrkomponentensystemen, die zumindest

30 (I') mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert enthält;

(II) mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und

35

(III) Wasser oder mindestens eine wässrige Komponente, die mindestens ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält;

umfassen, gefunden, bei dem ein Teil mindestens einer Komponente (III) mit mindestens einer Komponente (I') vermischt wird, sodass mindestens eine Wasser-in-Öl-Dispersion (I) resultiert und das im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren 1« bezeichnet wird.

Des Weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härthbarer Öl-in-Wasser-Dispersionen gefunden, bei dem ein Mehrkomponentensystem, das mindestens die folgenden Komponenten enthält oder hieraus besteht:

(I') mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert enthält;

(II) mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und

(III) Wasser oder mindestens eine wässrige Komponente, die mindestens ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält;

verwendet wird, wobei mindestens eine Komponente (I'), mindestens eine Komponente (II) und mindestens eine Komponente (III) miteinander vermischt werden und wobei

(1) ein Teil mindestens einer Komponente (III) mit mindestens einer Komponente (I') vermischt wird, sodass mindestens eine Wasser-in-Öl-Dispersion (I) resultiert,

(2) die Wasser -in-Öl-Dispersion(en) (I) mit mindestens einer Komponente (II) vermischt wird oder werden und

(3) die resultierende(n) Mischung(en) (I/II) mit Wasser oder mindestens einer Komponente (III) vermischt wird oder werden, sodass mindestens eine Öl-in-Wasser-Dispersion resultiert.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Öl-in-Wasser-Dispersionen als »erfindungsgemäßes Verfahren 2« bezeichnet.

5 Außerdem wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme und der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 hergestellten erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 für die Herstellung von thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen gefunden.

10

Des Weiteren wurde die neue Verwendung

- der aus den erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystemen hergestellten thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen,

15

- der aus den mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 hergestellten erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystemen gewonnenen thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen sowie

20

- der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 hergestellten thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen gefunden.

25

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme, des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 und des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 gelöst werden konnte.

30

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufwiesen, sondern sich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 in einfacher Weise und hervorragend reproduzierbar herstellen ließen.

35

Darüber hinaus gestatteten es die erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme und die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 hergestellten Mehrkomponentensysteme, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Öl-in-Wasser-Dispersionen aus den Komponenten (I) bis (III) durch Vermischen per Hand problemlos und hervorragend reproduzierbar herzustellen.

Nicht zuletzt gestattete es das erfindungsgemäße Verfahren 2, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Öl-in-Wasser-Dispersionen aus den Komponenten (I') bis (III) durch Vermischen per Hand problemlos und hervorragend reproduzierbar herzustellen.

Die resultierenden thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen waren stabil, wiesen eine praxisgerechte Verarbeitungszeit oder Topfzeit von mehreren Stunden auf und konnten vor allem hervorragend als Beschichtungsstoffe, insbesondere Klarlacke, Klebstoffe und Dichtungsmassen eingesetzt werden.

Die Beschichtungsstoffe, insbesondere die Klarlacke, lieferten Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen, von hohem Glanz, hoher Klarheit, hoher Transparenz, sehr gutem Verlauf und völliger oder weitgehender Freiheit von Oberflächenstörungen.

Die Klebstoffe lieferten Klebschichten, die Substrate auch unter schwierigen und/oder rasch zwischen Extremen wechselnden klimatischen Bedingungen auf Dauer miteinander verbanden.

Die Dichtungsmassen lieferten Dichtungen, die auch unter schwierigen und/oder rasch zwischen Extremen wechselnden Bedingungen und bei höheren Drücken in der Lage waren, auch gegenüber aggressiven Chemikalien auf Dauer abzudichten.

Die erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme umfassen zumindest die Komponenten (I) bis (III).

Darüber hinaus können sie mindestens eine weitere Komponente umfassen, wie beispielsweise die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 04 317 A 1, Seite 3, Zeilen 6, bis Seite 8, Zeile 10, im Detail beschriebene, feinteilige, feste Komponente (IV), die mindestens ein, insbesondere ein, gegebenenfalls wasserlösliches oder

wasserdispergierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) enthält oder hieraus besteht.

Die Komponenten (I) bis (III) sowie die gegebenenfalls vorhandenen weiteren
5 Komponenten können auch in der Form eines Mischsystems oder Modulsystems (vgl. beispielsweise die deutsche Patentanmeldung DE 199 04 330 A 1) bereitgestellt werden, das beispielsweise mehrere unterschiedliche pigmentierte Komponenten (I) als Basisfarben umfasst, so dass aus vergleichsweise wenigen Basisfarben mit Hilfe von Farbmischformeln Beschichtungsstoffe bereitgestellt werden können, die
10 Beschichtungen mit den unterschiedlichsten Farbtönen und optischen Effekten liefern.

Die erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme umfassen mindestens eine, insbesondere eine, Wasser-in-Öl-Dispersion (I) als Komponent(en) (I), die Wasser als disperse Phase und eine organische Phase als kontinuierliche Phase enthält.
15 Gegebenenfalls können noch feinteilige, feste Partikel wie z. B. Pigmente als weitere disperse Phase vorhanden sein.

Der Wassergehalt der Wasser-in-Öl-Dispersionen (I) kann breit variieren; wesentlich ist, dass er unterhalb des Wassergehalts liegt, ab der es zu einer Phaseninversion kommt ("Wasserberg"). Die Lage des Wasserbergs wird auch durch die in der Wasser-in-Öl-Dispersionen (I) enthaltenen Bestandteile, insbesondere die Bindemittel (A) und deren Neutralisationsgrad, beeinflusst. Im Allgemeinen kommt es zu keiner Phaseninversion wenn der Wassergehalt, insbesondere bei einem Neutralisationsgrad der nachstehend beschriebenen Bindemittel (A) > 50%, < 40, vorzugsweise < 30 und
25 insbesondere < 20 Gew.-% ist.

Vorzugsweise liegt der Wassergehalt bei mindestens 5, bevorzugt mindestens 10 und insbesondere mindestens 15 Gew.-%.

30 Die Wasser-in-Öl-Dispersionen (I) enthalten außerdem mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei und insbesondere mindestens vier isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert.

35

Beispiele geeigneter Bindemittel (A) zur Verwendung in den Wasser-in-Öl-Dispersionen bzw. den Komponenten (I) sind aus den deutschen Patentanmeldungen

- DE 44 21 823 A 1, Seite 4, Zeile 4, bis Seite 11, Zeile 17;
- 5 - DE 198 55 125 A 1, Seite 3, Seite 14, bis Seite 4, Zeile 1, sowie Seite 4, Zeile 2, bis Seite 11, Zeile 39;
- DE 198 55 167 A 1, Seite 3, Abs. [0032], bis Seite 12, Abs. [0121];
- 10 - DE 199 04 317 A 1, Seite 3, Zeile 6, bis Seite 12, Zeile 19; oder
- DE 199 14 899 A 1, Seite 3, Zeile 15, bis Seite 8, Zeile 32, sowie Seite 8, Zeile 32, bis Seite 17, Zeile 6;

den internationalen Patentanmeldungen
15

- WO 97/14731 A 1, Seite 10, Zeile 30, bis Seite 36, Zeile 5; oder
- WO 98/38230 A 1, Seite 10, Zeile 15, bis Seite 13, Zeile 20; oder

20 dem amerikanischen Patent

- US 5,466,745 A 1, Spalte 5, Zeile 43, bis Spalte 7, Zeile 6;

bekannt.
25

Vorzugsweise enthalten die Wasser-in-Öl-Dispersionen (I) die Bindemittel (A) in den Mengen, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen

- 30 - DE 44 21 823 A 1, Seite 11, Zeilen 9 bis 17;
- DE 198 55 125 A 1, Seite 12, Zeilen 23 bis 36;
- DE 198 55 167 A 1, Seite 12, Abs. [0121];
- 35 - DE 199 04 317 A 1, Seite 12, Zeilen 12 bis 19; oder
- DE 199 14 899 A 1, Seite 16, Zeile 66, bis Seite 17, Zeile 6;

beschrieben werden.

5 Geeignet sind alle organischen Lösemittel, die unter den Bedingungen der Herstellung, der Lagerung und der weiteren Verarbeitung der Wasser-in-Öl-Dispersionen (I) nicht mit den Bindemitteln (A) oder mit Wasser reagieren. Bezüglich der Polyisocyanate der nachstehend beschriebenen Komponente (II) können die organischen Lösemittel inert oder reaktiv sein. Außerdem können sie reaktiv i. S. einer Teilnahme an der Härtung mit aktinischer Strahlung sein. Sind sie reaktiv, handelt es sich um so genannte
10 Reaktivverdünner. Beispiele geeigneter organischer Lösemittel sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 14 899 A 1, Seite 17, Zeilen 23 bis 33, i. V. m. Seite 11, Zeile 47, bis Seite 12, Zeile 8, oder DE 101 29 970 A 1, Seite 11, Abs. [0102] mit Verweis auf die deutsche Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 25, bekannt. Vorzugsweise sind die organischen Lösemittel wasserverdünnsbar.

15 Ansonsten können die Wasser-in-Öl-Dispersionen oder Komponenten (I) übliche und bekannte Zusatzstoffe, wie Neutralisationsmittel; physikalisch härtbare Bindemittel, die von den vorstehend beschriebenen Bindemitteln (A) verschieden sind; Pigmente; molekulardispers lösliche Farbstoffe; Lichtschutzmittel, wie UV-Absorber und reversible
20 Radikalfänger (HALS); Antioxidantien; Netzmittel; Emulgatoren; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabile radikalische Initiatoren; Photoinitiatoren und -coinitiatoren; Haftvermittler; Verlaufmittel; filmbildende Hilfsmittel; Rheologiehilfsmittel oder rheologiesteuernde Additive (Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA); Flammschutzmittel;
25 Korrosionsinhibitoren; Wachse; Sikkative; Biozide und/oder Mattierungsmittel; in wirksamen Mengen enthalten. Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe werden in den deutschen Patentanmeldungen

- 30 - DE 44 21 823 A 1, Seite 11, Zeilen 18 bis 30, und Seite 11, Zeile 35 bis Seite 12, Zeile 3;
- DE 199 14 899 A 1, Seite 17, Zeilen 35 bis 43, Seite 17, Zeile 39, bis Seite 18, Zeile 37, und Seite 19, Zeilen 10 bis 66;
- 35 - DE 101 29 970 A 1, Seite 11, Abs. [0106], bis Seite 12, Abs. [0121], sowie Seite 12, Abs. [0123]; oder in dem

- Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998,

beschrieben.

5

Die wasserfreien, flüssigen Komponenten (II) enthalten mindestens ein, insbesondere ein, Polyisocyanat (B). Die Polyisocyanate (B) können auch reaktive funktionelle Gruppen enthalten, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind und so an der Härtung mit aktinischer Strahlung teilnehmen können. Solche Polyisocyanate (B) werden im Folgenden als »Dual-Cure-Polyisocyanate (B)« bezeichnet.

10

Die flüssigen Komponenten (II) sind wasserfrei. D. h., dass sie kein Wasser oder nur Spuren von Wasser, die bei der Herstellung und/oder der Handhabung der Komponenten (II) unbeabsichtigt eingeschleppt werden, enthalten.

15

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B) zur Verwendung in den Komponenten (II) sind aus den deutschen Patentanmeldungen

- DE 44 21 823 A 1, Seite 12, Zeilen 4 bis 35; oder

20

- DE 199 14 899 A 1, Seite 18, Zeile 40, bis Seite 19, Zeilen 9, und Seite 19, Zeile 67, bis Seite 20, Zeile 12;

bekannt.

25

Beispiele geeigneter Dual-Cure-Polyisocyanate (B) zur Verwendung in den Komponenten (II) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 101 29 970 A 1, Seite 2, Abs. [0008] mit Verweis auf die europäische Patentanmeldung EP 0 928 800, sowie Seite 6, Abs. [0042], bis Seite 11, Abs. [0099], bekannt.

30

Außer den vorstehend beschriebenen Polyisocyanaten (B) können die Komponenten (II) die vorstehend beschriebenen organischen Lösemittel, vorzugsweise die inerten, wasserverdünnbaren Lösemittel, sonstige Vernetzungsmittel, die keine freie Isocyanatgruppen enthalten, wie beispielsweise die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 899 A 1, Seite 19, Zeilen 10 bis 66 beschriebenen Vernetzungsmittel, und/oder die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe, vorzugsweise Zusatzstoffe, die keine isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen, enthalten.

35

Bei den Komponenten (III) handelt es sich um Wasser, vorzugsweise deionisiertes Wasser. Das Wasser kann wirksame Mengen der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 44 21 823 A 1, Seite 12, Zeile 63, 5 bis Seite 13, Zeile 3), insbesondere Rheologiehilfsmittel oder rheologiesteuernde Additive, enthalten.

Die Komponenten (III) können auch wässrige Komponenten (III) sein, die mindestens eines der vorstehend beschriebenen Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder 10 gelöst enthalten. Vorzugsweise enthalten diese wässrigen Komponenten (III) mindestens einen der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (vgl. auch die internationale Patentanmeldung WO 97/14731 A 1, Seite 43, Zeile 18, bis Seite 46, Zeile 30), insbesondere ein Rheologiehilfsmittel oder rheologiesteuerndes Additiv.

15 Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 hergestellt.

Erfindungsgemäß wird dabei von Mehrkomponentensystemen, die zumindest

20 (I') mindestens eine, insbesondere eine, Komponente, die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert enthält und im vorstehend genannten Sinne wasserfrei ist;

25 (II) mindestens eine, insbesondere eine, wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und

(III) Wasser oder mindestens eine, insbesondere eine, wässrige Komponente, die 30 mindestens ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält;

ausgegangen.

Vorzugsweise werden an sich bekannte Mehrkomponentensysteme, insbesondere 35 Dreikomponentensysteme oder Vierkomponentensysteme, eingesetzt, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 97/14731 A 1, den deutschen Patentanmeldungen DE 44 21 823 A 1, DE 198 55 125 A 1, DE 198 55 167

A 1 oder DE 199 04 317 A 1 oder in dem amerikanischen Patent US 5,466,754 A 1 im Detail beschrieben werden.

5 Erfindungsgemäß wird ein Teil mindestens einer, insbesondere einer, Komponente (III) mit mindestens einer, insbesondere einer, Komponente (I') vermischt wird, sodass mindestens eine, insbesondere eine, Wasser-in-Öl-Dispersion (I) resultiert, wie sie vorstehend beschrieben wird. Dabei wird die Menge an Komponente (III) so gewählt, dass es zu keiner Phaseninversion zu einer Öl-in-Wasser-Dispersion kommen kann. Dies kann auch im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 durchgeführt werden.

15 Methodisch weist die Herstellung der Komponenten (I) bis (III), d. h. der erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme, keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen Bestandteile mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer, gegebenenfalls unter Ausschluß von aktinischer Strahlung, sofern die resultierenden Komponenten (I) bis (III) Bestandteile enthalten, die durch aktinische Strahlung aktivierbar sind.

Die erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme dienen der Herstellung der härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen.

25 Vorzugsweise haben die härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen einen Festkörpergehalt, d. h. einen Gehalt an Bestandteilen, die die aus den Mischungen hergestellten Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen aufbauen, von 10 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf eine härtbare Öl-in-Wasser-Dispersion.

30 Vorzugsweise enthalten die härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen, bezogen auf die Gesamtmenge des darin enthaltenen Wassers und der darin enthaltenen organischen Lösemittel, mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 55 Gew.-% und insbesondere mindestens 60 Gew.-% Wasser, sodass die Löslichkeitseigenschaften im Wesentlichen vom Wasser geprägt werden.

Die härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen sind thermisch härtbar. Dies bedeutet, dass sie bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen gehärtet werden können. Dabei können die üblichen und bekannten Vorrichtungen, wie Umluftöfen, Heißluftgebläse oder Heizstrahler, insbesondere NIR- oder IR-Strahlen oder
5 Mikrowellenstrahler, verwendet werden.

Die härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen können auch thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein, was von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet wird. Unter aktinischer Strahlung wird elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot
10 (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Neutronenstrahlung, Protonenstrahlung oder Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden. Für die Härtung können die üblichen und bekannten Vorrichtungen, wie UV-Lampen oder Elektronenstrahlquellen eingesetzt
15 werden (vgl. auch die deutsche Patentanmeldung DE 101 29 970 A 1, Seite 13, Abs. [0132]).

Die Herstellung der härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen erfolgt durch Vermischen zumindest der Komponenten (I) bis (III) der erfindungsgemäßen
20 Mehrkomponentensysteme, vorzugsweise im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens 2, bei dem

- (1) ein Teil mindestens der Komponente (III) mit mindestens einer Komponente (I') vermischt wird, sodass mindestens eine Wasser-in-Öl-Dispersion (I) resultiert,
25
- (2) die Wasser-in-Öl-Dispersion(en) (I) mit mindestens einer Komponente (II) vermischt wird oder werden und
- (3) die resultierende(n) Mischung(en) (I/II) mit Wasser oder mindestens einer
30 Komponente (III) vermischt wird oder werden, sodass mindestens eine härtbare Öl-in-Wasser-Dispersion resultiert.

Vorzugsweise werden dabei die Mengen der Komponenten (I) und (II) so gewählt, dass ein Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen von 2 :
35 1 bis 1 : 2, bevorzugt 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 resultiert.

Bevorzugt wird oder werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens 2 die resultierende(n) Mischung(en) (I/II) rasch weiterverarbeitet.

5 Für das Vermischen können die vorstehend beschriebenen Mischaggregate eingesetzt werden. Es ist aber ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme, des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 und des erfindungsgemäßen Verfahrens 2, dass das Vermischen auch manuell erfolgen kann, ohne dass dadurch das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der härtbaren Wasser-in-Öl-Dispersionen nachteilig beeinflusst wird.

10

Insgesamt gestatten die erfindungsgemäßen Mehrkomponentensysteme, das erfindungsgemäße Verfahren 1 und das erfindungsgemäße Verfahren 2 die gezielte Herstellung kleiner Mengen an härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen für die Lösung spezieller Probleme, beispielsweise die Reparaturlackierung kleiner Schäden an lackierten Substraten, wie Automobilkarosserien, das Verkleben kleiner Substrate oder die Herstellung kleiner Dichtungen.

15

Die in erfindungsgemäßer Weise hergestellten härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen weisen eine Topfzeit oder Verarbeitungszeit von mehreren Stunden auf. Dies erleichtert den Anwendern die Arbeitsplanung in erheblichem Maße.

20

Sie können daher sehr breit eingesetzt werden. Insbesondere eignen sie sich als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten Dichtungen mit hervorragenden Anwendungstechnischen Eigenschaften.

25

Insbesondere sind die Beschichtungsstoffe hervorragend zur Herstellung ein- und mehrschichtiger Klarlackierungen, sowie ein- und mehrschichtiger, farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender und/oder fluoreszierender Beschichtungen insbesondere nach dem Nass-in-nass-Verfahren geeignet bei dem ein pigmentierter Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf die Oberfläche eines Substrats appliziert wird, wonach man die resultierende Basislackschicht, ohne sie auszuhärten, trocknet und mit einer Klarlackschicht überschichtet. Anschließend werden die beiden Schichten gemeinsam gehärtet.

30

35

Die Applikation der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten wässrigen, härtbaren Mischungen, insbesondere der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe

und Dichtungsmassen, weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung
5 der wässrigen, härtbaren Mischungen, insbesondere der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zu vermeiden.

Die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können daher dem Beschichten, Verkleben und Abdichten von Substraten jeglicher Art, insbesondere von
10 Karosserien von Fortbewegungsmitteln, inklusive mit Motorkraft und/oder Muskelkraft betriebene Fortbewegungsmittel, wie Personenkraftwagen, Nutzfahrzeuge, Omnibusse, Fahrräder, Schienenfahrzeugen, Wasserfahrzeuge und Fluggeräten, und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenster, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container,
15 Emballagen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs, dienen.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

20

Die Herstellung der organischen Lösung eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Methacrylatcopolymerisats (A)

25

In einem Edelstahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler und drei Zulaufgefäßen, wurden 402,7 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat vorgelegt und auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur der Vorlage unter Rühren während 2,5 Stunden aus dem ersten Zulaufgefäß eine Monomermischung aus 50 Gewichtsteilen Styrol, 20,5 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 26,6 Gewichtsteilen Laurylmethacrylat, 56,9 Gewichtsteilen Hydroxyethylacrylat, 41,4 Gewichtsteilen tert.-
30 Butylacrylat und 46,1 Butylmethacrylat gleichmäßig zudosiert. Gleichzeitig wurde während 2,5 Stunden aus dem zweiten Zulaufgefäß eine Initiatorlösung aus 34,6 Gewichtsteilen Ethylethoxypropionat und 21,2 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat gleichmäßig zudosiert. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während einer Stunde bei 130 °C gerührt.

35

Anschließend wurde aus dem dritten Zulaufgefäß bei dieser Temperatur der Vorlage unter Rühren während 1,5 Stunden eine Monomermischung aus 30 Gewichtsteilen

Styrol, 12,3 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 16 Gewichtsteilen Laurylmethacrylat, 72,3 Gewichtsteilen Hydroxyethylacrylat, 27,6 Gewichtsteilen Butylmethacrylat, 24,9 Gewichtsteilen tert.-Butylacrylat und 18,3 Gewichtsteilen Acrylsäure gleichmäßig zudosiert. Gleichzeitig beginnend wurde aus dem zweiten Zulaufgefäß während 2
5 Stunden eine Initiatorlösung aus 25,7 Gewichtsteilen Ethylethoxypropionat und 15,7 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat gleichmäßig zudosiert.

Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während 2 Stunden bei 130 °C gerührt. Anschließend wurde bei 100 °C das Ethylethoxypropionat unter Vakuum abdestilliert,
10 bis ein Festkörpergehalt von 80 Gew.-% erreicht war. Nach Zugabe von 40,2 Gewichtsteilen Butylglykol bei 60 °C wurde mit Ethylethoxypropionat ein Festkörpergehalt von 75 Gew.-% eingestellt. Das Methacrylatcopolymerisat (A) wies eine Säurezahl von 30 mg KOH/g Festharz und eine Viskosität von 3,5 dPas (55-prozentig in Ethylethoxypropionat bei 23 °C) auf.

15

Das Methacrylatcopolymerisat (A) diente der Herstellung der Komponente (I).

Herstellbeispiel 2

20 Die Herstellung der wässrigen Dispersion eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyurethans (A)

In einem für Polykondensationsreaktionen geeigneten Edelstahlreaktor wurden 297,2 Gewichtsteile Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 32,8 Gewichtsteile
25 Phthalsäureanhydrid, 5,7 Gewichtsteile 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 133,5 Gewichtsteile Neopentylglykol und 346,4 Gewichtsteile Isophthalsäure sowie 11,2 Gewichtsteile Schleppmittel eingewogen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren erhitzt, wobei das Kondensationswasser kontinuierlich entfernt wurde, bis eine Säurezahl von 3,5 mg KOH/g erreicht war. Der resultierende Polyester wurde auf
30 60 °C abgekühlt und mit Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 80 Gew.-% eingestellt. Die Viskosität des Polyesters lag bei 3,5 dPas (60-prozentig in Ethylethoxypropionat bei 23 °C).

In einem für die Polyurethansynthese geeigneten Edelstahlreaktor wurden 264,7
35 Gewichtsteile des Polyesters, 2,3 Gewichtsteile 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 24,4 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure und 112,4 Gewichtsteile m-Tetramethylxylylidiisocyanat (TMXDI) vorgelegt und bei 82 °C bis zu einem

konstanten Isocyanatgehalt umgesetzt. Anschließend wurde 36,2 Gewichtsteile Trimethylolpropan hinzugegeben, wonach das Reaktionsgemisch bis zur Beendigung der Reaktion weiter erhitzt wurde. Nach der Zugabe von 44,5 Gewichtsteilen Methylethylketon wurde das Reaktionsgemisch mit 13 Gewichtsteilen
5 Dimethylethanolamin neutralisiert und in 480 Gewichtsteilen 60 °C warmem, deionisiertem Wasser dispergiert. Anschließend wurde das Methylethylketon im Vakuum abdestilliert. Die Polyurethandispersion (A) wurde mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-% eingestellt. Sie wies eine Säurezahl von 30 mg KOH/g Festharz und einen pH-Wert von 7,2 auf.

10

Die wässrige Dispersion des Polyurethans (A) diente der Herstellung der Komponente (III).

Herstellbeispiel 3

15

Die Herstellung einer Dispersion eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Methacrylatcopolymerisats (A)

20

In einem Edelstahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler und drei Zulaufgefäßen wurden 94 Gewichtsteile Methylisobutylketon vorgelegt und auf 110 °C erhitzt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur der Vorlage aus dem ersten Zulaufgefäß während drei Stunden eine Monomermischung aus 32,9 Gewichtsteilen Styrol, 38,3 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 22 Gewichtsteilen Laurylmethacrylat, 49,5 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 43,9 Gewichtsteilen Butylmethacrylat
25 gleichmäßig zudosiert. Gleichzeitig beginnend wurde aus dem zweiten Zulaufgefäß während drei Stunden eine Initiatorlösung aus 25,8 Gewichtsteilen Methylisobutylketon und 11,3 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat gleichmäßig zudosiert. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während einer Stunde bei 110 °C gerührt.

30

Anschließend wurde bei dieser Temperatur der Vorlage aus dem dritten Zulaufgefäß während 1,5 Stunden eine Monomermischung aus 14,1 Gewichtsteilen Styrol, 16,4 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 9,4 Gewichtsteilen Laurylmethacrylat, 52,4 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 18,8 Gewichtsteilen Butylmethacrylat und
35 15,9 Gewichtsteilen Acrylsäure zudosiert. Gleichzeitig beginnend wurde aus dem zweiten Zulauf während 2 Stunden eine Initiatorlösung aus 16,6 Gewichtsteilen Methylisobutylketon und 7,5 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat gleichmäßig

zudosiert. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während zwei Stunden bei 110 °C gehalten und anschließend mit 17,5 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin versetzt.

5 Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 80 °C in 149,5 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde während einer Stunde bei 80 °C gehalten. Es wurden 330 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zugesetzt, und das Methylisobutylketon wurde im Vakuum abdestilliert.

10 Die resultierende Dispersion des Methacrylatcopolymerisats (A) wurde mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-% eingestellt. Sie wies einen pH-Wert von 7,5 und eine Säurezahl von 40 mg KOH/g Festharz auf.

15 Die Dispersion des Methacrylatcopolymerisats (A) diente der Herstellung der Komponente (III).

Herstellbeispiel 4

Die Herstellung eines niedermolekularen, hydrophoben Polyesters

20 In einem Edelstahlreaktor wurden 308 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 134 Gewichtsteile Trimethylolpropan eingewogen und auf 150 °C erhitzt. Anschließend wurden zur Vorlage während einer Stunde 457 Gewichtsteile Cardura ® E 10 (Versätsäure ®-Glycidylester) gleichmäßig zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 150 °C gehalten, bis eine Säurezahl < 3 mg KOH/g erreicht war, und anschließend bei 120 °C mit Butylglykolacetat auf einen Festkörpergehalt von 80 Gew.-% angelöst.
25 Die Viskosität der Lösung betrug 28 dPas (23 °C).

30 Der niedermolekulare, hydrophobe Polyester diente der Herstellung der Komponente (I).

Herstellbeispiel 5

Die Herstellung der Komponente (II)

35 Die Komponente (II) wurde durch Vermischen von 70 Gewichtsteilen eines Trimeren von Hexamethyldiisocyanat (Desmodur ® XP 2410 der Firma Bayer AG) und 30

Gewichtsteilen Butylglykolacetat und Homogenisieren der resultierenden Mischung in einem Rührgefäß hergestellt.

Herstellbeispiel 6

5

Die Herstellung der Komponente (III)

Die Komponente (III) wurde durch Vermischen der nachfolgend beschriebenen Bestandteile in der angegebene Reihenfolge und Homogenisieren der resultierenden
10 Mischung in einem Rührgefäß mit einem Rührer hergestellt:

- 33,9 Gewichtsteile deionisiertes Wasser,
- 0,4 Gewichtsteile eines handelsüblichen Rheologiehilfsmittels (Dapral ® T 210),
15
- 20 Gewichtsteile der Dispersion des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Methacrylatcopolymerisats (A) gemäß Herstellbeispiel 3,
- 20 - 44 Gewichtsteile der Dispersion des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyurethans (A) gemäß Herstellbeispiel 2,
- 0,2 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und
- 25 - 1,5 Gewichtsteile Butylglykol.

Beispiel 1

Die Herstellung einer härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersion (Klarlack) unter Verwendung
30 eines Mehrkomponentensystems

Es wurde zunächst eine Wasser-in-Öl-Dispersion oder Komponente (I) durch Vermischen der nachfolgend beschriebenen Bestandteile in der angegebene Reihenfolge und Homogenisieren der resultierenden Mischung in einem Rührgefäß mit
35 einem Rührer hergestellt:

- 52 Gewichtsteile der organischen Lösung des wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Methacrylatcopolymerisats (A) gemäß Herstellbeispiel 1,
- 5 - 17,5 Gewichtsteile des niedermolekularen, hydrophoben Polyesters gemäß Herstellbeispiel 4,
- 8,3 Gewichtsteile Butylglykolacetat,
- 10 - 2 Gewichtsteile Butylglykol,
- 6 Gewichtsteile eines handelsüblichen Benetzungsmittels (Deuterol ® 201E),
- 15 - 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen Verlaufmittels auf der Basis eines polyethermodifizierten Dimethylsiloxan-Copolymerisats (Byk ® 331 der Firma Byk Chemie),
- 0,7 Gewichtsteile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf der Basis von sterisch gehinderten Aminen (HALS) (Tinuvin ® 292 der Firma Ciba Specialty Chemicals),
- 20 - 0,7 Gewichtsteile eines handelsüblichen UV-Absorbers (Tinuvin ® 1130 der Firma Ciba Specialty Chemicals),
- 25 - 1,8 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und
- 10 Gewichtsteile deionisiertes Wasser.

30 Die Wasser-in-Öl-Dispersion (I) war transportfähig und lagerstabil.

Zur Herstellung der Wasser-in-Öl-Dispersion (I/II) wurden 25 Gewichtsteile der Komponente (II) zu 25 Gewichtsteilen der Wasser-in-Öl-Dispersion (I) gegeben. Das Vermischen erfolgte manuell.

35 Zur Herstellung der Öl-in-Wasser-Dispersion bzw. des Klarlacks wurde die Wasser-in-Öl-Dispersion (I/II) mit 50 Gewichtsteilen der Komponente (III) manuell vermischt. Der Klarlack wurde mit 25 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser manuell auf die

Spritzviskosität eingestellt. Er wies eine Verarbeitungszeit von mehreren Stunden auf und war problemlos applizierbar.

Beispiel 2

5

Die Herstellung einer härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersion (Klarlack) unter Verwendung eines Mehrkomponentensystems

10 Es wurde zunächst eine Wasser-in-Öl-Dispersion (I) durch Vermischen der nachfolgend beschriebenen Bestandteile in der angegebene Reihenfolge und Homogenisieren der resultierenden Mischung in einem Rührgefäß mit einem Rührer hergestellt:

- 15 - 48 Gewichtsteile der organischen Lösung des wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Methacrylatcopolymerisats (A) gemäß Herstellbeispiel 1,
- 17,5 Gewichtsteile des niedermolekularen, hydrophoben Polyesters gemäß Herstellbeispiel 4,
- 20 - 8,3 Gewichtsteile Butylglykolacetat,
- 2 Gewichtsteile Butylglykol,
- 25 - 6 Gewichtsteile eines handelsüblichen Benetzungsmittels (Deuterol ® 201E),
- 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen Verlaufmittels auf der Basis eines polyethermodifizierten Dimethylsiloxan-Copolymerisats (Byk ® 331 der Firma Byk Chemie),
- 30 - 0,7 Gewichtsteile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf der Basis von sterisch gehinderten Aminen (HALS) (Tinuvin ® 292 der Firma Ciba Specialty Chemicals),
- 35 - 0,7 Gewichtsteile eines handelsüblichen UV-Absorbers (Tinuvin ® 1130 der Firma Ciba Specialty Chemicals),

- 1,8 Gewichtsteile Dimethylethanolamin und
- 14 Gewichtsteile der Komponente (III) gemäß Herstellbeispiel 6.

5 Die Wasser-in-Öl-Dispersion (I) war transportfähig und lagerstabil.

Zur Herstellung der Mischung bzw. der Wasser-in-Öl-Dispersion (I/II) wurden 25 Gewichtsteile der Komponente (II) zu 25 Gewichtsteilen der Wasser-in-Öl-Dispersion (I) gegeben. Das Vermischen erfolgte manuell.

10

Zur Herstellung der Öl-in-Wasser-Dispersion bzw. des Klarlacks wurde die Wasser-in-Öl-Dispersion (I/II) mit 50 Gewichtsteilen der Komponente (III) manuell vermischt. Der Klarlack wurde mit 25 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser manuell auf die Spritzviskosität eingestellt. Er wies eine Verarbeitungszeit von mehreren Stunden auf und war problemlos applizierbar.

15

Beispiele 3 und 4

Die Herstellung von Mehrschichtlackierungen

20

Für die Herstellung der Mehrschichtlackierung des Beispiels 3 wurde der Klarlack des Beispiels 1 verwendet. Für die Herstellung der Mehrschichtlackierung des Beispiels 4 wurde der Klarlack des Beispiels 2 verwendet.

25 Handelsübliche phosphatierte Stahlbleche, die mit einer Elektrotauchlackierung und einer Füllerlackierung beschichtet waren, wurden mit einem üblichen und bekannten, schwarze Wasserbasislack gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 279 813 A 1 beschichtet. Die resultierenden Wasserbasislackschichten wurden während fünf Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und während zehn Minuten bei 60 °C

30 getrocknet. Die getrockneten Wasserbasislackschichten wurden in zwei Spritzgängen mit drei bis vier Minuten Zwischenablüfzeit mit den Klarlacken beschichtet. Die resultierenden Klarlackschichten wurden während zehn Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und während 45 Minuten bei 60 °C im Umluftofen getrocknet. Die resultierenden Mehrschichtlackierungen wiesen Basislackierungen einer

35 Trockenschichtdicke von 12 bis 15 µm und Klarlackierungen einer Trockenschichtdicke von 50 µm auf.

Die Klarlackierungen waren klar und frei von Trübungen und Oberflächenstörungen wie Mikrobläschen und Krater. Sie wiesen eine sehr gute Benetzung und einen sehr guten Verlauf auf. Der optische Gesamteindruck (visuell) war hervorragend. Der Glanz (20°) und Haze nach DIN 67530 lagen bei 87 und 11,4 Einheiten (Beispiel 3) bzw. 88 und 10,9 Einheiten (Beispiel 4).

Patentansprüche

1. Mehrkomponentensysteme, die mindestens die folgenden Komponenten
enthalten oder hieraus bestehen:
- 5
- (I) mindestens eine Wasser-in-Öl-Dispersion, die Wasser und mindestens
ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres
und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei
isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem
10 organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert enthält;
- (II) mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein
Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und
- 15 (III) Wasser oder mindestens eine wässrige Komponente, die mindestens
ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält.
2. Mehrkomponentensysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
die Wasser-in-Öl-Dispersion (I) einen Wassergehalt < 40 Gew.-% hat.
- 20
3. Verfahren zur Herstellung von Mehrkomponentensystemen gemäß Anspruch 1
oder 2 aus Mehrkomponentensystemen, die zumindest
- 25 (I') mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein
wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres und/oder
polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven
funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel
gelöst und/oder dispergiert enthält;
- 30 (II) mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein
Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und
- (III) Wasser oder mindestens eine wässrige Komponente, die mindestens
ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält;
- 35

umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil mindestens einer Komponente (III) mit mindestens einer Komponente (I') vermischt wird, sodass mindestens eine Wasser-in-Öl-Dispersion (I) resultiert.

5 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil mindestens einer Komponente (III) mit mindestens einer Komponente (I') manuell vermischt wird.

10 5. Verfahren zur Herstellung thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Öl-in-Wasser-Dispersionen, bei dem ein Mehrkomponentensystem, das mindestens die folgenden Komponenten enthält oder hieraus besteht:

15 (I') mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel (A) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert enthält;

20 (II) mindestens eine wasserfreie, flüssige Komponente, die mindestens ein Polyisocyanat (B) enthält oder hieraus besteht; und

(III) Wasser oder mindestens eine wässrige Komponente, die mindestens ein Bindemittel (A) in Wasser dispergiert und/oder gelöst enthält;

25 verwendet wird, wobei mindestens eine Komponente (I'), mindestens eine Komponente (II) und mindestens eine Komponente (III) miteinander vermischt werden, dadurch gekennzeichnet, dass

30 (1) ein Teil mindestens einer Komponente (III) mit mindestens einer Komponente (I') vermischt wird, sodass mindestens eine Wasser-in-Öl-Dispersion (I) resultiert,

35 (2) die Wasser-in-Öl-Dispersion(en) (I) mit mindestens einer Komponente (II) vermischt wird oder werden und

- (3) die resultierende(n) Mischung(en) (I/II) mit Wasser oder mindestens einer Komponente (III) vermischt wird oder werden, sodass mindestens eine Öl-in-Wasser-Dispersion resultiert.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasser-in-Öl-Dispersion (I) einen Wassergehalt < 40 Gew.-% hat.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen (I/II) Wasser-in-Öl-Dispersionen sind.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt (2) manuell durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 der Verfahrensschritt (3) manuell durchgeführt wird.
10. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9 hergestellten, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
- 20 Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.
11. Verwendung der Mehrkomponentensysteme gemäß Anspruch 1 oder 2 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 3 oder 4 hergestellten
- 25 Mehrkomponentensysteme für die Herstellung von thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen.
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Öl-in-Wasser-Dispersionen
- 30 als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet werden.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe Klarlacke sind, die der Herstellung von Klarlackierungen dienen.
- 35

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen dem Beschichten, Verkleben und Abdichten von Karosserien von Fortbewegungsmitteln, inklusive mit Motorkraft und/oder Muskelkraft betriebene Fortbewegungsmittel, wie Personenkraftwagen, Nutzfahrzeuge, Omnibusse, Fahrräder, Schienenfahrzeugen, Wasserfahrzeuge und Fluggeräten, und Teilen hiervon, Bauwerken und Teilen hiervon, Türen, Fenster, Möbeln, industriellen Kleinteilen, mechanischen, optischen und elektronischen Bauteilen, Coils, Container, Verpackungen, Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs, dienen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 2005/050385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/08 C08G18/62 C09D175/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/38230 A (CYTEC TECHNOLOGY) 3 September 1998 (1998-09-03) cited in the application page 4, line 18 - page 11, line 16 page 14, line 7 - page 17, line 11; claims 1,2,5-12; examples 10-22	1-3,5-7, 10-14
X	EP 1 056 786 B (PPG INDUSTRIES) 21 May 2003 (2003-05-21) cited in the application page 2, paragraph 5 - page 4, paragraph 30; claims 1-5,9; examples	1,3,5, 10-14
A	WO 01/98390 A (PPG INDUSTRIES) 27 December 2001 (2001-12-27) page 4, line 2 - page 12, line 18; claims 1-28	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
° Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* & * document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
20 June 2005	04/07/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bourgonje, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/050385

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9838230	A	03-09-1998	AU 747613 B2	16-05-2002
			AU 6772798 A	18-09-1998
			BR 9807740 A	22-02-2000
			CA 2282384 A1	03-09-1998
			DE 69805165 D1	06-06-2002
			DE 69805165 T2	28-11-2002
			EP 0963388 A1	15-12-1999
			ES 2174428 T3	01-11-2002
			JP 2002515931 T	28-05-2002
			US 6316543 B1	13-11-2001
			US 6313218 B1	06-11-2001
			WO 9838230 A1	03-09-1998
EP 1056786	B	06-12-2000	US 6005045 A	21-12-1999
			AU 733488 B2	17-05-2001
			AU 2684699 A	15-09-1999
			BR 9908385 A	10-10-2000
			CA 2321286 A1	02-09-1999
			DE 69908095 D1	26-06-2003
			DE 69908095 T2	12-02-2004
			EP 1056786 A1	06-12-2000
			JP 3515956 B2	05-04-2004
			JP 2002504598 T	12-02-2002
			ES 2199550 T3	16-02-2004
			WO 9943721 A1	02-09-1999
WO 0198390	A	27-12-2001	AU 6048001 A	02-01-2002
			BR 0111550 A	08-07-2003
			CA 2409038 A1	27-12-2001
			CN 1432030 A	23-07-2003
			EP 1297042 A1	02-04-2003
			WO 0198390 A1	27-12-2001
			US 2004039112 A1	26-02-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/050385

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/08 C08G18/62 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/38230 A (CYTEC TECHNOLOGY) 3. September 1998 (1998-09-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 18 - Seite 11, Zeile 16 Seite 14, Zeile 7 - Seite 17, Zeile 11; Ansprüche 1,2,5-12; Beispiele 10-22	1-3,5-7, 10-14
X	EP 1 056 786 B (PPG INDUSTRIES) 21. Mai 2003 (2003-05-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 5 - Seite 4, Absatz 30; Ansprüche 1-5,9; Beispiele	1,3,5, 10-14
A	WO 01/98390 A (PPG INDUSTRIES) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) Seite 4, Zeile 2 - Seite 12, Zeile 18; Ansprüche 1-28	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/050385

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9838230	A	03-09-1998	AU	747613 B2	16-05-2002
			AU	6772798 A	18-09-1998
			BR	9807740 A	22-02-2000
			CA	2282384 A1	03-09-1998
			DE	69805165 D1	06-06-2002
			DE	69805165 T2	28-11-2002
			EP	0963388 A1	15-12-1999
			ES	2174428 T3	01-11-2002
			JP	2002515931 T	28-05-2002
			US	6316543 B1	13-11-2001
			US	6313218 B1	06-11-2001
			WO	9838230 A1	03-09-1998

EP 1056786	B	06-12-2000	US	6005045 A	21-12-1999
			AU	733488 B2	17-05-2001
			AU	2684699 A	15-09-1999
			BR	9908385 A	10-10-2000
			CA	2321286 A1	02-09-1999
			DE	69908095 D1	26-06-2003
			DE	69908095 T2	12-02-2004
			EP	1056786 A1	06-12-2000
			JP	3515956 B2	05-04-2004
			JP	2002504598 T	12-02-2002
			ES	2199550 T3	16-02-2004
			WO	9943721 A1	02-09-1999

WO 0198390	A	27-12-2001	AU	6048001 A	02-01-2002
			BR	0111550 A	08-07-2003
			CA	2409038 A1	27-12-2001
			CN	1432030 A	23-07-2003
			EP	1297042 A1	02-04-2003
			WO	0198390 A1	27-12-2001
			US	2004039112 A1	26-02-2004
